

نشریه علمی
آموزشی
اطلاع رسانی

۱۲

نهاده

سال اول / اسفند ۱۳۸۲ / ۱۵۰ تومانی

نهاده

یک ساله شد

شیمی ایزومری فضایی و آفت کشهای نباتی
نگهداری سموم سنواتی
بررسی نوسانات قیمتهای بین المللی تجارت غلات
تولید و مصرف نهاده‌ها در هند

فرمولاسیون آمیتراز EC

دکتر محمد خصوصی - بابک سلیم زاده (۱)

چکیده:

آمیتراز EC ۲۰٪ یکی از پرمصرف‌ترین سموم در باغات پسته کشور است که هر ساله به میزان زیادی در کشور مصرف می‌گردد. با توجه به اهمیت محصول پسته نیاز به یک بازنگری در فرمولاسیون آمیتراز احساس می‌شود. تکنیکال آمیتراز به علت خواص شیمیایی خاصی که دارد به سرعت توسط عوامل مختلف تخریب شده و از بین می‌رود به همین جهت کارخانجات فرمولاتور اقدام به استفاده از پایدارکننده‌های مختلف می‌کنند تا از تجزیه آمیتراز جلوگیری نمایند. در این مقاله از پایدارکننده‌های مختلفی جهت فرمولاسیون آمیتراز استفاده شده، نقش هر کدام از پایدارکننده‌ها بررسی شده است.

لغات کلیدی: آمیتراز، تجزیه، استایلازیر، امولسیفایر

مقدمه:

فنیل ایمینومتیل N متیل متان ایمیدامید جزو خانواده سموم فورمامیدین می‌باشد و دارای فرمول شیمیایی بسته C₁₉H₂₃N₃ و وزن مولکولی ۲۹۳/۴ بوده، در دمای ۸۷-۸۶ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و میزان حلالیت آن در آب یک میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

آمیتراز برای اولین بار در سال ۱۹۷۱ توسط کمپانی Boots معرفی گردید. بعداً کمپانی Boots توسط کمپانی شرینگ خریداری شده، سپس به Agrevo تبدیل و خود آن نیز به Aventis و اکنون نیز جزو Bayer می‌باشد.

مکانیسم تجزیه آمیتراز

سینتیک و مکانیسم تجزیه آمیتراز در حضور آب به شرح زیر می‌باشد:

آمیتراز در PH اسیدی و در حضور کمک حلالها و یونها فلزی به اسید پایدار ۲ و ۴ دی متیل فنیل فورمامید و ۲- و ۴ دی متیل فنیل N- متیل فورمامیدین تجزیه می‌گردد. اسید ۲ و ۴ دی متیل فنیل فورمامید نیز خود به ۲ و ۴ دی متیل آنیلین تجزیه می‌شود. که این تجزیه در محیط بازی سریع‌تر می‌باشد.

دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد سرعت تجزیه را افزایش می‌دهد.

(NINGBO CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE)

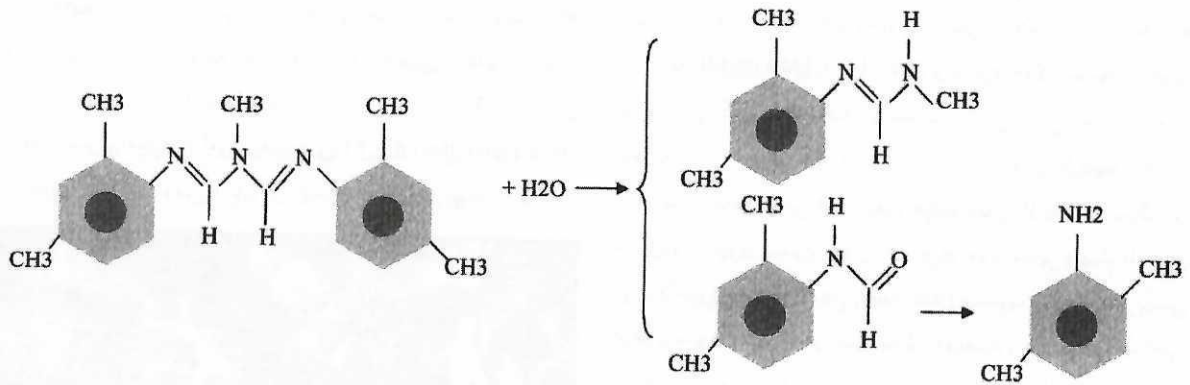
آمیتراز، یکی از سموم پرمصرف کشور بوده که برای مبارزه آفات پسیل پسته، عسلک پنبه و عسلک توتون و مرکبات و مبارزه با مگس سفید در درختان جنگلی و گیاهان غیرمثمر و گیاهان زینتی و در دامداریها مصرف می‌شود و به صورت فرمولاسیونهای PO, Ear-tag, EC, WP فرموله می‌گردد. البته در کشور ما بیشتر به صورت EC مصرف می‌گردد. آمیتراز نسبت به آب بسیار حساس بوده، به سرعت در حضور آب و رطوبت و الکلهای تجزیه می‌گردد.

در کارخانجات فرمولاسیون جهت پایدار نمودن آن از پایدارکننده‌های مختلفی مانند رتوپلاست و اپی کلروهیدرین و سایر پایدارکننده‌ها استفاده می‌گردد، که هر کدام تا اندازه‌ای از هیدرولیز آمیتراز جلوگیری می‌کنند. در این مقاله سعی شده است تا با معرفی پایدارکننده‌های جدید و نحوه عملکرد آنها جایگزینی مناسب برای پایدارکننده‌های خطرناکی چون اپی کلروهیدرین معرفی شود.

آمیتراز

N-methylbil (2,4 - xylyliminomethyl) amine

آمیتراز با نام شیمیایی ۲ و ۴ دی متیل فنیل ۲N و ۴ دی متیل



جهت جلوگیری از تجزیه بایستی مجموعه عوامل مؤثر در فرمولاسیون را کنترل نمود.

فرمولاسیون

آمیتراز EC طبق روش کارخانه سازنده آونتیس شامل ۴ جزء به شرح زیر است که تفصیلاً شرح داده خواهد شد:

- ۱- آمیتراز TC
- ۲- امولسیفایر
- ۳- حلال
- ۴- استابیلایزر

۱- آمیتراز TC

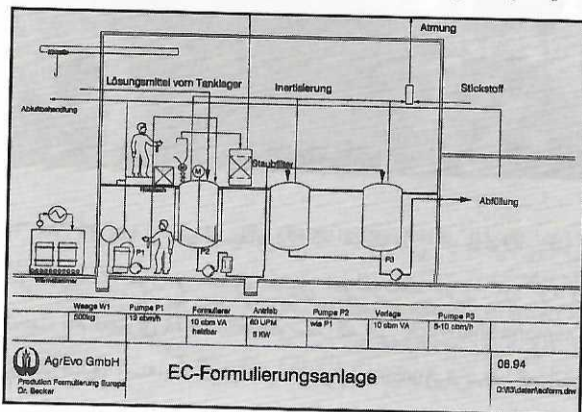
اولین عامل مهم در فرمولاسیون آمیتراز، انتخاب تکنیکال مناسب می‌باشد. تکنیکال آمیتراز به سرعت در مجاورت رطوبت و اکسیژن هوا تجزیه شده، میزان انحلال آن در زایلین کاهش می‌یابد و در هنگام فرمولاسیون، کریستالهای غیرقابل حل به وجود می‌آورد و از طرفی دیگر زمانی که تکنیکال آمیتراز شروع به تجزیه می‌کند HLP ماتریکس فرمولاسیون افزایش پیدا می‌کند (که باعث خرابی پایداری امولسیون می‌شود). (GYAH)

برای جلوگیری از بروز این اتفاق توجه به چهار عمل اساسی لازم می‌باشد:
الف - از عمر هر تکنیکال تولید شده بیش از چهار ماه در شرایط متعارف نگذشته باشد. (GYAH)

ب - تکنیکال آمیتراز در بشکه‌های فلزی با آب بندی کامل و درون کیسه‌های دولا بسته بندی شده و در لایه‌های میانی ماده رطوبت گیر سیلیکاژل به ازاء هر ۵۰ کیلوگرم به مقدار پانصد گرم موجود باشد تا از تاءثیر رطوبت هوا بر روی تکنیکال جلوگیری نماید. (Sinochem)

ج - کیسه حاوی تکنیکال آمیتراز با گاز هلیوم یا نیتروژن پر شده باشد. (Sinochem)

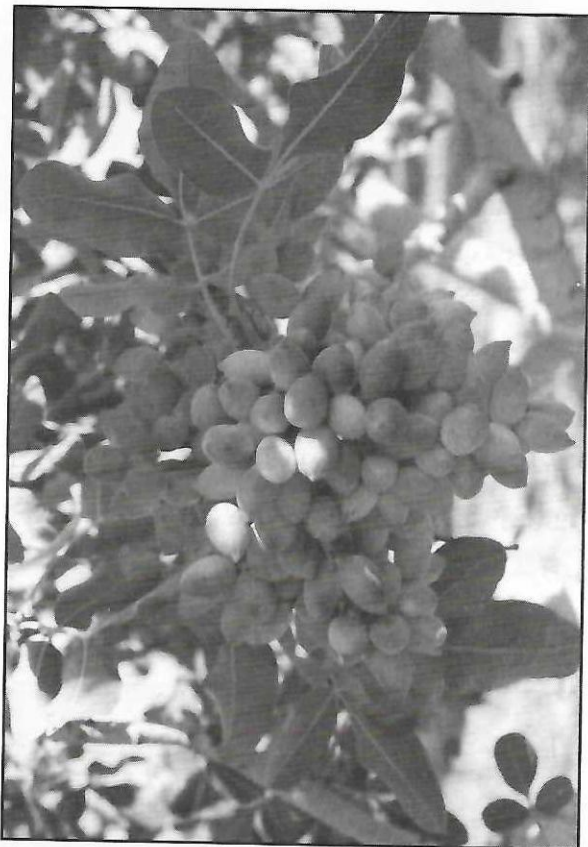
د - در هنگام فرمولاسیون آمیتراز EC و در خلال تخلیه تکنیکال آمیتراز بایستی تحت پوشش نیتروژن (Nitrogen blanket) باشد تا از تاءثیر رطوبت محیط در زمان تخلیه در امان باشد.



فرمولاسیون تولیدی نیز بایستی تا زمان بسته بندی تحت پوشش نیتروژن بوده، در هنگام پر شدن در بطری نیز قسمت بالای بطری با نیتروژن پر شود. (مطابق شکل ۱) (Dr. Becher)

۲- امولسیفایر

دومین عامل مهم در فرمولاسیون آمیتراز انتخاب امولسیفایر می باشد. به طور معمول امولسیفایرهای تجاری بین ۱۰ - ۳۰ درصد الکل بوتانل می باشند که به عنوان CO - Surfactant عمل می کنند. اما در آمیتراز مسئله مهمی که وجود دارد این است که خود آمیتراز در حضور الکل های کوتاه الکلیز می شود (مدرک ضمیمه دار). سال ۱۹۸۴ برای فرمولاسیون آمیتراز از امولسیفایرهای Ms, ff۶, ff۴ (rhone polenc) استفاده گردید. ولی بعداً در همان سال در پاتنت شماره



MSDS این امولسیفایر آمده جهت رقیق نمودن امولسیفایرها از زایلین استفاده گردیده است. در ضمن میزان آب در این دو امولسیفایر کمتر از ۰/۱٪ می باشد در صورتی که در Agrilan این مقدار آب برابر ۱٪ می باشد.

اما تا سالهای اخیر نیز به این نکته توجه نمی گردید. به طوری که توسط شرکتهای چینی امولسیفایری به نام EMULSIFIER no - ۲۲۰ به بازار ایران و یاد در فرمولاسیونهای چینی عرضه می گردید که حاوی مقادیر بالای الکل بود و باعث تجزیه آمیتراز موجود در فرمولاسیون آمیتراز می گردید.

اما استفاده از این امولسیفایرها نیز خالی از اشکال نبود زیرا در فرمولاسیون سموم EC از یک زوج امولسیفایر جهت بالانس فرمولاسیون و پیدا کردن نقطه HLB مناسب جهت ماتریکس فرمولاسیون استفاده می کنند اما در امولسیفایرهای تکی طراحی شده برای آمیتراز با تغییر کیفیت تکنیکال و حلال HLB ماتریس عوض می گردید لذا طبق آزمایشات انجام گرفته در آزمایشگاه کارخانه گیاه نیاز به امولسیفایر دیگری جهت بهبود فرمولاسیون آمیتراز احساس می گردید که با همکاری شرکت با آزمایشگاه شرکت Rhodia امولسیفایر ۸ - cy به این منظور انتخاب گردید. میزان استفاده از ۸ - cy بستگی به کیفیت تکنیکال مورد نظر دارد.

۳- حلال

حلال مصرفی در آمیتراز نیز نقش بسیار مهمی در فرمولاسیون آن دارد زیرا مقدار آن نسبت به سایر فرمولانتها بیشتر می باشد.

معمولاً جهت فرمولاسیون آمیتراز EC از حلالهای هیدروکربن (۵ - ۹۴ - ۶۴۷۴۲) یا نفتالن (۲۰۰ - ESSO) و یا هیدروکربنهای آروماتیک (۷ - ۲۰ - ۱۳۳۰) (۶ - ۹۵ - ۶۴۷۴۲) می توان استفاده نمود. اما در کشور ما با توجه به وجود زایلین و قیمت اقتصادی آن می توان از آن جهت فرمولاسیون استفاده نمود. البته جهت بالا بردن عدد اکتانل آن می توان از کمک حلالهای دیگر نیز به میزان ۱۰-۵ درصد استفاده نمود.

اما مسئله اصلی در مورد حلال مورد استفاده در فرمولاسیون آمیتراز، دقت به این نکته می باشد که حتماً حلال بدون آب باشد. در این که میزان آب مجاز چه مقدار می تواند باشد بین کمپانیهای تولیدکننده، اختلاف نظر وجود دارد.

برای تعیین مقدار مجاز آب یک آزمایش مشترک بین آزمایشگاه شرکت گیاه و آزمایشگاه کمپانی OMNICHEM انجام گرفت در این آزمایش به فرمولاسیون آمیتراز EC از صفر تا ۳٪

۴۴۳۸۱۳۷ US از امولسیفایری که مخلوطی از ازونیل فنل اتوکسیله ۱۴ مول و کلسیم فنتیل سولفونات در زایلین بود و تحت نام تجاری Agrilan B.M توسط کمپانی Diamond Shamrock تولید شده، استفاده گردید. بعداً تولید توسط کمپانی Burts Harvey ادامه پیدا کرد و از این سال استفاده از امولسیفایرهای بدون الکل و مخلوط با زایلین جهت تولید آمیتراز شروع گردید. از امولسیفایرهای معادل با Agrilan B.M می توان از ژرانول ۲۲ - AZ و تسیوفیکس ۸۵۵۵ - B نام برد. همان گونه که در برگه

آب اضافه گردید و طبق نتایج به دست آمده مشخص گردید که مقدار آب در حضور پایدارکننده اپی کلروهیدرین ماکزیمم ۰/۲٪ می باشد ولی بهترین نتیجه زمانی است که میزان آب کمتر از ۰/۰۵٪ کنترل می شود.

برای خشک کردن حلال می توان از مواد مختلفی استفاده کرد (طبق پاتنت ۵۹۶۸۹۹۰ - ۴۴۳۸۱۳۷ US - ۶۰۲۴۹۷۲ US - که میزان آن می تواند بین ۵ تا ۲۰٪ فرمولاسیون باشد).

۴- استابیلایزر

اگر به ساختمان مولکولی آمیتراز دقت کنیم می بینیم که شبیه به یک وزنه و زنه برداری می باشد که دسته ای از جنس چوب داشته و در دو طرف آن دو وزنه سنگین فلزی وجود دارد. مسلماً چنین وزنه ای هنگام بلند کردن از دسته خواهد شکست و این اتفاقی است که در حضور آب برای مولکول آمیتراز می افتد و نقش استابیلایزر، جلوگیری از شکستن این دسته می باشد.

بدون شک و به اظهار کارشناسان بهترین پایدارکننده برای آمیتراز اپی کلروهیدرین یا همان اپوکسی کلروپروپان می باشد که به میزان ۳ تا ۵ درصد در فرمولاسیون می توان استفاده نمود. اما با توجه به خواص سرطانزایی اپی کلروهیدرین که در مقاله پایدارکننده های سموم، شرح آن به تفصیل آمده است و محدودیت استفاده از این ماده در اروپا و جامعه جهانی کمپانی های اروپایی استفاده از سایر پایدارکننده ها را برای فرمولاسیون آمیتراز شروع کرده اند که به تفصیل به شرح هر کدام خواهیم پرداخت:

۱ - رتویلاست: استفاده از این ماده توسط کمپانی OMNICHEM پیشنهاد گردید ولی طی آزمایشات ثابت گردید که کمکی در پایداری آمیتراز نمی نماید.

۲ - از زمان استفاده از Agrilan B.M هم زمان استفاده از پایدارکننده STABAXOL نیز شروع گردید که این مطلب در پاتنت ۴۴۳۸۱۳۷ - US توضیح داده شده است.

STABAXOL نام تجاری carbodi-imide - (۲,۶ di isopropyl phenyl) می باشد که جزو خانواده di cyclo henyl carbodimide می باشد و توسط کمپانی بایر و Rheinchemic تولید می گردد. مکانیسم عمل آن هنوز به درستی روشن نمی باشد و به میزان تا ۳٪ توصیه می گردد.

۳ - آلسیو B: از سال ۱۹۸۷ و در پاتنت شماره ۴۷۱۰۵۱۲ US مطرح گردید و از خانواده آلومینوم آکوکسیدها می باشد آلید B مخلوطی ۵۰٪ از آلومینیم ایزو پروپوکسید و آلومینیم سکندری

برتوکسید می باشد و به میزان ۱٪ توصیه می گردد.

نتیجه گیری

در مورد فرمولاسیون سم آمیتراز طبق بررسیها و تجارب شرکت گیاه بایستی به موارد زیر توجه داشت:

۱- آمیتراز تکنیکال در اسرع وقت بعد از تولید حمل و به کارخانه فرمولاسیون انتقال داده شود و حتماً از سلیکازل در بسته بندی آن استفاده گردد و نباید در دمای بالا در گمرکات انبار شود.

۲- در رابطه با امولسیفایر نباید به اسم تجارتي اهمیتی داده شود بلکه HLB و نوع حلال امولسیفایر آن که حتماً باید بدون الکل باشد.

۳- همان طور که تا به حال گزارشی در رابطه با فرمولاسیون سم آمیتراز بدون استابیلایزر داده نشده حتماً از استابیلایزر مناسب در فرمولاسیون باید استفاده گردد.

۴- در انتخاب حلال و کمک حلال باید دقت کافی به عمل آید که بدون آب بوده و دارای عدد اکتانل مناسب باشد.

۵- تمامی عملیات فرمولاسیون و بسته بندی زیر پوشش نیتروژن انجام گیرد.

منابع

- ۱- بروشور کمپانی Harey & Burts.ltd
- ۲- سایت کمپانی Aventis
- ۳- ۴۴۳۸۱۳۷ - US
- ۴- فایل کمپانی OMNI CHEM
- ۵- CIPAC HAND BOOK.G
- ۶- فایل کمپانی SINO CHEM
- ۷- سایت کمپانی BAYER
- ۸- فایل کمپانی Zhqi aozji
- ۹- ۵۹۶۸۹۹۰ - US
- ۱۰- ۲۱۱۱۸۳۰ - GB
- ۱۱- ۶۰۲۴۹۷۲ - US
- ۱۲- فایل کمپانی rhodia RHONE Polenc,
- ۱۳- مقاله KINETICS - ANP MECHANISM OF AMITRAZ HYDROLYSIS
- ۱۴- فایل کمپانی AMETECH
- ۱۵- ۶۹ - ۶۰۷۹۳ - DU
- ۱۶- ۲۸۶۴۴۹۷ - US
- ۱۷- ۴۷۱۰۵۱۲ - US
- ۱۸- ۳۷۸۱۳۵۵ - US